

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-042091

(43)Date of publication of application : 16.02.2001

(51)Int.CI.

621F 9/30  
B09B 3/00  
B09B 5/00

(21)Application number : 11-214839

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1999

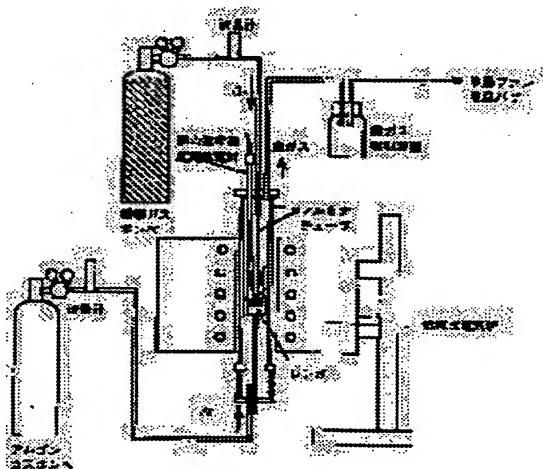
(72)Inventor : TAKAHASHI JUNICHI

## (54) PROCESSING METHOD FOR URANIUM-INCLUDING WASTE AND PROCESSING METHOD FOR SLUG SEPARATED BY THE METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a decontamination method capable of decontaminating in high efficiency regardless of shape of the waste and contamination state and of simultaneously reducing volume.

**SOLUTION:** In this uranium separation processing method, steel group waste such as carbon steel contaminated by uranium, stainless steel, etc., is melted, flux containing SiO<sub>2</sub> is added to the molten steel group waste to form slug by combining the flux and uranium and the slug is separated from the molten metal to decontaminate. In this case, after an oxidizing gas is blown in the molten metal and stirring the molten metal and flux it is put stable and the slug is separated.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-42091

(P2001-42091A)

(43)公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51)Int.Cl. G 21 F 9/30	識別記号 551	F I G 21 F 9/30	テマコト <sup>®</sup> (参考) 551 E 4D004 551 C S
B 09 B 3/00 5/00	ZAB	B 09 B 3/00 5/00	303 A ZABT

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平11-214839

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(22)出願日 平成11年7月29日 (1999.7.29)

(72)発明者 高橋 純一

茨城県那珂郡東海村石神外宿2600 住友金属鉱山株式会社エネルギー・環境事業部技術センター内

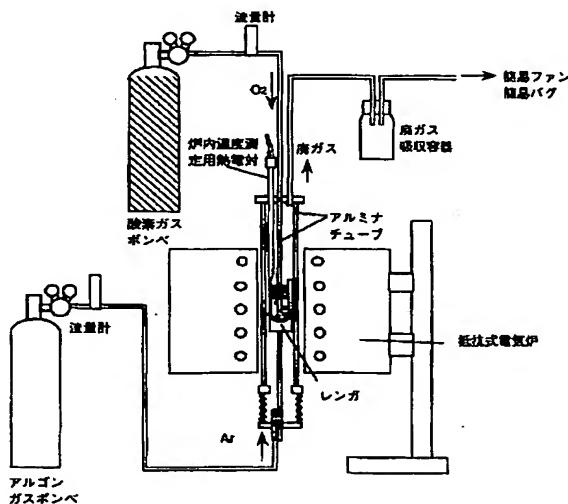
Fターム(参考) 4D004 AA21 AB09 CA12 CA15 CA29  
CA34 CA36 CA37 CC01 CC02  
CC11 CC20 DA03 DA10

(54)【発明の名称】 含ウラン廃棄物の処理方法およびこの方法により分離されたスラグの処理方法

(57)【要約】

【課題】 廃棄物の形状や汚染の状態に依らず高効率で除染でき、且つ同時に減容化もできる除染方法を提供する。

【手段】 ウランで汚染された炭素鋼、ステンレス等の鉄鋼系廃棄物を溶融し、この溶融鉄鋼系廃棄物にSiO<sub>2</sub>を含むフラックスを添加して該フラックスとウランを化合させてスラグを形成し、このスラグを溶融金属から分離することで除染するウラン分離処理方法において、該溶融金属中に酸化性ガスを吹き込み、溶融金属とフラックスを攪拌した後、静置し、スラグを分離する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ウランで汚染された炭素鋼、ステンレス等の鉄鋼系廃棄物を溶融し、この溶融鉄鋼系廃棄物にSiO<sub>2</sub>を含むフラックスを添加して該フラックスとウランを化合させてスラグを形成し、該スラグを溶融鉄鋼系廃棄物から分離する含ウラン廃棄物の処理方法において、該溶融鉄鋼系廃棄物中に酸化性ガスを吹き込み、溶融鉄鋼系廃棄物とフラックスを攪拌した後、静置し、スラグを分離することを特徴とする含ウラン廃棄物の処理方法。

【請求項2】前項において分離されたスラグをフラックスとして添加することを特徴とする請求項1記載の含ウラン廃棄物の処理方法。

【請求項3】請求項1および2に記載の含ウラン廃棄物の処理方法により分離されたスラグに、スラグ中に含まれる鉄、クロム、ニッケルの酸化物を還元する理論当量の80～300%に当たる還元剤を添加して、該スラグ中の鉄、クロム、ニッケルを還元し、還元された鉄、クロム、ニッケルを溶融合金状態で該スラグと分離することを特徴としたスラグの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、原子力関連施設から発生するウランを含む炭素鋼やステンレス等の鉄鋼系廃棄物からウランを分離除染すると同時に減容も達成する含ウラン廃棄物の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】原子力関連施設からは、ウランに汚染された金属廃棄物が発生する。これら廃棄物の内、汚染濃度が高いものについては、地中深くに設けた保管施設に保管する深地層処分が想定されており、その処分費用は莫大なものとなる。そのため、除染を行い、廃棄物の汚染濃度を規制除外レベルあるいは浅地中処分レベルまで下げることができれば、コストの大幅な削減となる。そこで、廃棄物表面の汚染を物理的研磨や湿式電解などの方法により取り除く、表面汚染除去が一般的に行われている。

【0003】表面が除染された廃棄物は、ドラム缶に詰められて保管されることになるが、保管施設の容積には限りがあるため、使用するドラム缶の本数を少なくできれば、大きなコスト負担となっている廃棄物の保管費用の削減となる。また、将来、保管以外の処分方法が確立した場合には、保管されていたドラム缶の本数が少なければ廃棄物容積に応じた分の処分コストの低減が期待される。

【0004】そこで、除染済み廃棄物の減容処理が求められている。そのため、電気炉やプラズマ炉による溶融処理やプレス処理による減容が取り組まれ始めている。特に溶融による減容は、減容効果が大きく、溶融物の均一性が担保されるため、計量管理が容易という特徴を有

している。

【0005】通常、溶融による減容処理は、除染済み廃棄物を溶融することを想定しているが、フラックスと共に汚染された廃棄物を溶融し、汚染物質をスラグとして分離する技術（特開昭61-26898号）も報告されている。この技術によれば、除染とともに減容化が達成できることになる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】さて、従来の物理的研究や湿式電解による除染方法においては、材料内部に入り込んだ汚染物の除去はできないという問題があった。また、複雑な形状の材料、例えば細管内壁などを除染するためには、細かく切断する等の非常に多くの労力を有するという問題があった。さらに、十分に除染されたかどうかを判定するには、細管をいちいち切り開き、細管内壁の汚染度を測る必要があるため、ウランの計量管理が極めて困難であるという問題があった。そのため、内部まで汚染された廃棄物や複雑形状の廃棄物は除染処理の対象とはならなかった。

20 【0007】また、特開昭61-26898号に開示された技術は、内部まで汚染された廃棄物や複雑形状の廃棄物も除染処理の対象とすることができますが、廃棄物の形状や汚染の状態によっては、高い除染効率が得られないという問題があった。

【0008】本発明は上記問題を鑑み、廃棄物の形状や汚染の状態に依らず高効率で除染でき、且つ同時に減容化もできる除染方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため30に、本発明の第1の実施の態様では、ウランで汚染された炭素鋼、ステンレス等の鉄鋼系廃棄物を溶融し、この溶融鉄鋼系廃棄物（以後、単に溶融金属と呼ぶ）にSiO<sub>2</sub>を含むフラックスを添加して該フラックスとウランを化合させてスラグを形成し、このスラグを溶融金属から分離することで除染するウラン分離処理方法において、該溶融金属中に酸化性ガスを吹き込み、溶融金属とフラックスを攪拌した後、静置し、スラグを分離している。

40 【0010】また、本発明の第2の実施の態様では、第1の実施の態様で分離したスラグをフラックスとして再利用することを特徴としている。

【0011】そして、本発明の第3の態様は、請求項1および2に記載の含ウラン廃棄物の処理方法により分離したスラグの処理方法であって、スラグ中に含まれる鉄、クロム、ニッケルの酸化物を還元する理論当量の80～300%に当たる還元剤をスラグに添加して、該スラグ中の鉄、クロム、ニッケルを還元し、還元された鉄、クロム、ニッケルを溶融合金状態で該スラグと分離することを特徴としている。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0013】本発明の第1の実施の態様では、ウランで汚染された炭素鋼、ステンレス等の鉄鋼系廃棄物を溶融した溶融金属に  $SiO_2$  を含むフラックスを添加し、酸化性ガスを吹き込んでいる。酸化性ガスとしては、酸素ガスはもちろん空気を使用することができる。

【0014】ウランが金属あるいはハロゲン化物の場合、溶融金属中に空気のような酸化性ガスを吹き込み、強攪拌することで、吹き込みガス中の酸素が浴中に巻き込まれ、ウランを酸化し、さらに酸化されたウランがフラックスと接触することによりフラックスと化合しスラグを形成する。スラグが形成された後は、タッピングなどの炉操作によりスラグと溶融金属を分離することで、ウラン含有量が少ない、減容された除染済み金属を得られる。

【0015】ウランが酸化物の場合、ウランを酸化する必要はないが、酸化ウランは融点が高くかつ比重が大きいため、溶融金属中に固体状態で分散、あるいは溶融金属下部に沈み込んでいると、スラグとして十分に分離できない。しかし、溶融金属中にガスを吹き込み、溶融金属と溶融フラックスとを攪拌し、接触させることで、酸化ウランはフラックスと化合し、低比重の溶融スラグとなる。スラグは溶融金属上に別相として浮上するため、溶融金属から容易に分離される。

【0016】すなわち、ウランの存在状態に依らず除染効率を上げるために、酸化性ガスの吹き込みにより、溶融金属とフラックスを攪拌し、ウランが酸化物でない場合は酸化した上で、十分にウランとフラックスを接触をさせることが重要である。なお、添加フラックスは、鉄鋼系廃棄物の組成により異なるが、ウラン酸化物吸収能の高い  $SiO_2$  は必須成分である。

【0017】酸化したウランを十分にスラグに吸収させるためには、ある程度のスラグ量が必要であり、スラグ量が少なすぎると、スラグが炉壁に付着して溶融金属との接触が保たれず、除染が十分に進まなくなる。また、スラグの融点が高く粘性が高い場合にも、同様の現象が生じるが、これらの問題を解決するためにも、酸化性ガスを吹き込みは除染効率向上に極めて有効である。酸化性ガスにより、鉄鋼系廃棄物を構成する最も重要な構成元素である鉄の一部を酸化させることで、スラグ量を増加することができるからである。また、添加するフラックスが例えば  $SiO_2-CaO$  系フラックスの場合、鉄の一部を酸化してスラグ化することにより、スラグの融点が大きく下がり、粘性が低下するため、除染効率向上に有効に作用する。

【0018】図2に示した酸化物の標準生成自由エネルギー変化から分かるように、ウランの方が鉄より酸化され易いため、酸素の吹き込み量を調整することで、ウランだけを優先的に酸化したり、ウランの酸化に加えて、

鉄の一部を酸化することもできる。

【0019】溶融温度は、鉄鋼系廃棄物とフラックスが溶融していないとガスの吹き込みによる攪拌ができないので、鉄鋼系廃棄物およびフラックスの融点以上にする必要があるが、あまり温度を上げすぎると、耐火物の熔損が著しく大きくなり、耐火物コストの増大あるいは操業管理が難しくなる。それ故、溶融温度は  $1750^{\circ}C$  以下にすることが好ましい。

10

【0020】スラグは二次廃棄物となるため、なるべく発生量は少量であることが望ましい。そこで、本発明の第2の態様では、分離したスラグを再度フラックスとして利用している。スラグを再利用することで、鉄鋼系廃棄物を溶融する都度、新規なフラックスを添加するのに比較して二次廃棄物の発生量を抑制することができる。分離したスラグにウランを吸収する能力がある内は、スラグをそのままフラックスとして再利用しても何ら差し支えない。

20

【0021】前述のように鉄鋼系廃棄物を溶融する際に、鉄の一部を酸化させてスラグ量を増加させると、スラグには鉄の酸化物に加えて、鉄鋼系廃棄物を構成する主要な構成元素であるクロムやニッケルの酸化物が含まれことがある。本発明の第3の態様では、スラグが鉄、クロム、ニッケルの酸化物を含むスラグである場合に、スラグ量の減少を計ることを目的としたものであって、ニッケル、鉄、クロムがウランより優先的に還元されること（図2参照）を利用していている。還元剤を用いてスラグを還元し、溶融状態の鉄、クロム、ニッケルと残ったスラグとを分離することで、スラグ量を減少させ、二次廃棄物発生量の減少が図れる。

30

【0022】なお、還元、分離したスラグにウランを吸収する能力が残存しているのであれば、このスラグをフラックスとして再利用してもよいが、本発明の第2の態様のように廃棄物を溶融処理した際に分離されるスラグにウラン吸収能力が残存しているのであれば、そのままフラックスとして再利用し、ウラン吸収能力が無くなつた時点で還元処理を行うのがコストの面で望ましい。

40

【0023】還元剤の量がスラグ中に含まれる鉄、クロム、ニッケルの酸化物を還元する理論当量の 80% より少ないと、還元が不十分となり、鉄、クロム、ニッケルの分離係数が低下するとともに、還元により得られる金属量が少なくなり過ぎるため、分離回収が難しくなる。また、あまり過剰の還元剤を添加すると、  $SiO_2$  が還元され、スラグ中にウランが固定され難くなること、また、スラグの粘性が高くなることから、300% 以下が適当である。

50

【0024】これらの処理は、全て乾式で行うので、設備生産性が高く大量処理に適している。また、除染と減容の同時処理であるため、処理プロセスが簡易で処理に必要な人員が少ないとや、使用するガスやフラックス等が安価であることから、処理コストが低いという利点

を有する。

【0025】

【実施例】(1) 実施例1

ウラン含有量が約0.1wt%の廃棄物を想定し、炭素鋼製のパイプ497gと金属ウラン0.53gを秤量した。また、フラックスとして30gの試薬 $\text{SiO}_2$ と20gの試薬 $\text{CaO}$ を秤量し、両者をニッカトー(株)社製T-7アルミナタンマン管内に入れた。次に、試料を入れたタンマン管を図1に示す装置のアルミナチューブ内に設置した。

【0026】アルミナチューブ内の雰囲気をアルゴンガスにて不活性雰囲気に置換した後、タンマン管の温度を1600°Cまで昇温した。1600°Cで60分保持することにより試料を溶融した後、溶融金属中に酸素ガスを5リットル/minの流量で3分間吹き込むことで、融体を十分に攪拌しながらウランならびに溶融した炭素鋼の一部の酸化を行った。吹き込み管にはニッカトー(株)社製アルミナ管を用いた。

【0027】酸素ガス吹き込み終了後、再度アルミナチューブ内をアルゴンガス雰囲気とし、30分間保持した後、炉を室温まで冷却し、生成したスラグと金属を分離回収した。このとき、炭素鋼製パイプは一度完全に溶融されているため、高さ約1/2に減容された。

【0028】生成スラグは全量粉碎し、十分に混合してサンプリングした後、酸等で溶解し、ICP分析でウランならびに鉄の濃度を測定した。また、生成スラグと分離し、得られた処理後金属は、ドリルを用いて数ヵ所からサンプリングし、酸で溶解し、ICP分析でウラン濃度を測定した。生成スラグと処理後金属中のウランならびに鉄の分析結果を表1に示す。

【0029】(初期金属中ウラン濃度/処理後金属中ウラン濃度)で定義されるウランの除染係数は $2.4 \times 10^4$ となり、本発明により、高い除染係数のウラン除染ならびに減容が同時に達成できた。

(2) 実施例2

実施例1にて形成された生成スラグ80gを初期スラグとし、粉碎後、スラグ中の鉄を還元する理論当量の120%に相当する17gの高純度カーボンと混合し、ニッカトー(株)社製B-5るつぼ内に装入した。次に、図1に示す装置を用いて、試料を1600°Cまで昇温し、120分保持することでスラグ中の鉄の還元を行った。

【0030】炉を室温まで冷却後、生成したスラグと処理後金属を分離回収し、それぞれサンプリングした後、酸等で溶解してICP分析によりウランと鉄の濃度を測定した。

【0031】得られた生成スラグと処理後金属中のウランならびに鉄の分析結果を表1に示す。実施例1のスラグを還元し、得られた処理後金属のウラン濃度は0.01ppm以下であり、低レベルの汚染状態であった。また、還元処理後の生成スラグ量は51gであり、還元前

の初期スラグ量80gの64%に減ずることができた。

(3) 実施例3

ウラン含有量0.1wt%の廃棄物を想定し、炭素鋼製のパイプ295gと金属ウラン0.32gを、また、フラックスとして実施例2で回収された生成スラグ30gを秤量し、酸素吹き込み時間を2分とした以外は、実施例1と同様の操作で、処理を行った。

【0032】得られた生成スラグと処理後金属中のウランならびに鉄の分析結果を表1に示す。ウランの除染係数は $9.0 \times 10^4$ と高く、スラグをフラックスとして再利用でき、二次廃棄物発生量を低減できることが確認できた。

(4) 実施例4

ウラン含有量10wt%の廃棄物を想定し、SUS304製の板502gと68.5gの $\text{U}_3\text{O}_8$ を、また、フラックスとして30gの試薬 $\text{SiO}_2$ と20gの試薬 $\text{CaO}$ を秤量し、酸素吹き込み時間を3.5分とした以外は、実施例1と同様の操作で処理した。

【0033】得られた生成スラグと処理後金属中のウランならびに鉄の分析結果を表1に示す。ウランの除染係数は $1.3 \times 10^6$ となり、ウラン化合物形態が酸化物で、かつ、ウラン濃度が高い場合でも、高い除染係数のウラン除去ならびに減容が同時に達成できることが分かった。

(5) 実施例5

ウラン含有量1wt%の廃棄物を想定し、炭素鋼製のパイプ503gと7.2gの $\text{UF}_6$ を、また、フラックスとして30gの試薬 $\text{SiO}_2$ と20gの試薬 $\text{CaO}$ を秤量し、実施例1と同様の操作で処理した。

【0034】得られた生成スラグと処理後金属中のウランならびに鉄の分析結果を表1に示す。ウランの除染係数は $1.0 \times 10^6$ となり、ウラン化合物形態がハロゲン化物の場合でも高い除染係数のウラン除去ならびに減容が同時に達成できることが分かった。

(6) 比較例1

炭素鋼製のパイプ502gと金属ウラン0.50gと、フラックスとして30gの試薬 $\text{SiO}_2$ と20gの試薬 $\text{CaO}$ を秤量し、両者をニッカトー(株)社製T-7アルミナタンマン管内に入れた。次に、試料を入れたタンマン管を図1に示す装置のアルミナチューブ内に設置した。

【0035】アルミナチューブ内の雰囲気をアルゴンガスにて不活性雰囲気に置換した後、1600°Cまで昇温した。この温度にて60分保持することにより試料を溶融した。その後、炉を室温まで冷却し、実施例1と同様の操作でサンプリング、分析を行った。

【0036】得られた生成スラグと処理後金属中のウランならびに鉄の分析結果を表1に示す。ガスによる攪拌をしないと、ウランの除染は極めて不十分であった。

(7) 比較例2

炭素鋼製のパイプ505gと金属ウラン0.51gと、フラックスとして20gの試薬 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と30gの試薬 $\text{CaO}$ を秤量し、実施例1と同様の操作で処理を行った。

**[0037]** 酸素ガス吹き込み中、スラグの粘性が増加し、ほとんどがるつぼ壁に付着して、溶融金属表面が表\*

\* 出する状態であった。試験後の状態は、るつぼ上部に付着したスラグ量が非常に多く、 $\text{SiO}_2$ を用いないフラックスでは分離が非常に困難であった。

### [0038]

【表1】

		初期金属 (wt%)	初期スラグ (wt%)	生成スラグ (wt%)	処理後金属 (ppm)	除染係数
実施例1	U	0.11	<del>—</del>	0.44	0.046	$2.4 \times 10^4$
	Fe	—		40.1	—	
実施例2	U	<del>—</del>	0.44	1.00	<0.01	<del>—</del>
	Fe		40.1	0.01	96	<del>—</del>
実施例3	U	0.11	1.00	0.43	0.012	$9.2 \times 10^4$
	Fe	—	0.01	38.6	—	
実施例4	U	10.1	<del>—</del>	26.0	0.076	$1.3 \times 10^4$
	Fe	8.1		—		
実施例5	U	1.0	<del>—</del>	4.3	<0.01	$1.0 \times 10^4$
	Fe	37.4		—		
比較例1	U	0.10	<del>—</del>	0.62	0.024(wt%)	4.2
	Fe	0.53		—		

### [0039]

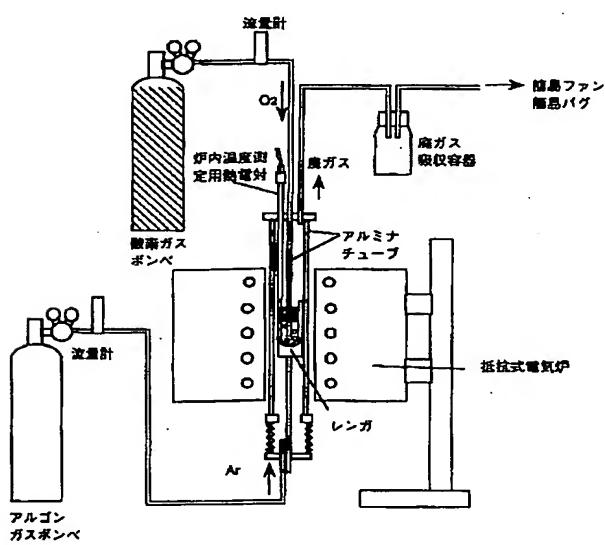
**【発明の効果】** 本発明により、原子力関連施設から発生する含ウラン鉄鋼材料製金属廃棄物を、減容すると同時にウランの分離除染をすることができ、コスト削減が可能となる。

### ※ 【図面の簡単な説明】

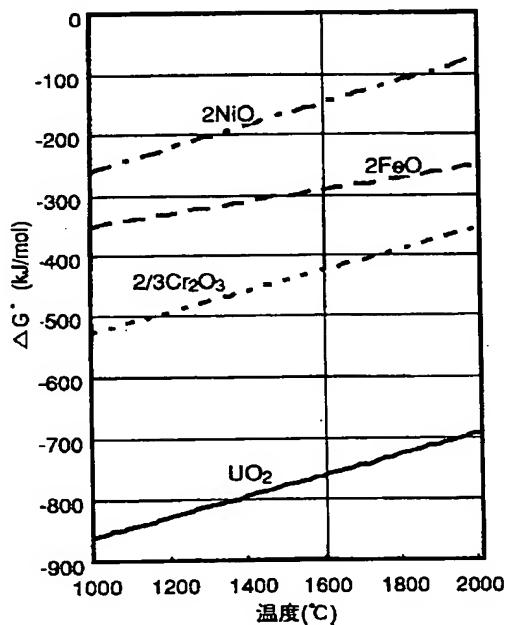
20 **【図1】** 除染試験に用いた装置の概略図である。  
【図2】酸化物の標準生成自由エネルギー変化図である。

※

【図1】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY